

УДК 546.621.185

Л. С. Ещенко<sup>1</sup>, Е. В. Лаевская<sup>1</sup>, Е. В. Коробко<sup>2</sup>, З. А. Новикова<sup>2</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси

### ПОЛУЧЕНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭРС НА ОСНОВЕ ГИДРАТИРОВАННОГО ОРТОФОСФАТА АЛЮМИНИЯ

В данной работе методом изотермической кристаллизации из алюмофосфатных растворов получены ортофосфаты алюминия моноклинной и орторомбической структуры состава  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (метаварисцит и варисцит, соответственно), а также модифицированные  $\text{H}_3\text{PO}_4$  состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $n = 1,1-1,2$ . Отмечено, что моноклинная модификация образуется из концентрированного по  $\text{P}_2\text{O}_5$  раствора (380 г/л), орторомбическая – из разбавленного (12 г/л). По результатам термических и ИК-спектроскопических исследований установлено, что энергетическое состояние молекул кристаллогидратной воды в варисците и метаварисците существенно отличается. Показано, что для метаварисцита характерна более прочная связь молекул кристаллогидратной воды, чем для варисцита. Путем частичной дегидратации на основе синтезированных ортофосфатов алюминия получены наполнители для электрореологических суспензий. Установлено, что активность наполнителей на основе метаварисцита ( $\tau_E / \tau_{E=0} = 43-50$ ) значительно выше, чем на основе варисцита ( $\tau_E / \tau_{E=0} = 8$ ). Высказано предположение, что в слоистой моноклинной структуре метаварисцита концентрация носителей заряда, зависящая от степени протонизации протонсодержащих группировок, и их подвижность превышает концентрацию и подвижность протонов в плотноупакованной структуре варисцита. Показано, что присутствие фосфорной кислоты на поверхности твердой фазы практически не оказывает влияния на величину электрореологической активности.

**Ключевые слова:** ортофосфаты алюминия, варисцит, метаварисцит, структура, вода, электрореологическая суспензия, электрореологическая активность, плотность тока.

L. S. Yeshchanka<sup>1</sup>, Ye. V. Layeuskaya<sup>1</sup>, Ye. V. Korobko<sup>2</sup>, Z. A. Novikova<sup>2</sup><sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup> A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus

### PREPARATION OF FILLERS BASED ON HYDRATED ALUMINIUM ORTHOPHOSPHATE FOR ERS

In this paper, aluminum orthophosphates of the monoclinic and orthorhombic structure of  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (metavariscite and variscite, respectively) and modified  $\text{H}_3\text{PO}_4$  of  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , where  $n = 1.1-1.2$ , are obtained by the method of isothermal crystallization of aluminophosphate solutions. It is noted that the monoclinic modification is formed from concentrated solution (380 g  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{l}^{-1}$ ), orthorhombic – from a dilute (12 g  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{l}^{-1}$ ). According to the results of thermal and infrared spectroscopic studies it is developed that the energy state of the crystal water molecules in the variscite and metavariscite differs significantly. It is shown that the bond of the crystal water molecules for metavariscite is stronger than for variscite. Fillers for electrorheological suspensions on the basis of the synthesized aluminum orthophosphate are obtained by partial dehydration. The activity of fillers on the base of metavariscite ( $\tau_E / \tau_{E=0} = 43-50$ ) is significantly higher than that the base on the variscite ( $\tau_E / \tau_{E=0} = 8$ ). It is suggested that the concentration of charge carries depending on the degree of protonation of proton containing groups in a layered monoclinic structure of metavariscite and their mobility is higher than the concentration and mobility of the protons in the close-packed structure variscite. It was shown that the presence of phosphoric acid at the surface of the solid phase has almost no effect on value of the electrorheological activity.

**Key words:** aluminum orthophosphate, variscite, metavariscite, structure, water, electrorheological suspension, electrorheological activity, current density.

**Введение.** Фосфаты алюминия, благодаря разнообразию состава и проявляемых свойств, применяются в качестве керамического связующего, в производстве коррозионно-устойчивых материалов, катализаторов, используются в медицинских целях. В работе [1] отмечено,

что кислые фосфаты алюминия могут обладать протонной проводимостью вследствие перемещения подвижных протонов по поверхности либо объему вещества. Наличие поверхностной протонной проводимости является предпосылкой для проявления данными соединениями

электрореологической активности. В работах [2, 3] исследовалась электрореологическая активность кислых фосфатов циркония, индия, таллия, алюминия как дисперсной фазы электрореологических суспензий (ЭРС), основными носителями заряда в которых являются гидратированные протоны, генерируемые в результате диссоциации Р-ОН групп. При этом, как отмечено в [2], наблюдается перенос протона к молекуле воды вдоль линии достаточно сильной водородной связи. Сведения об электрореологической активности других гидратированных фосфатов поливалентных металлов разрознены и ограничены. В то же время, учитывая особое состояние молекул воды во многих из них, связанное с влиянием электростатического поля катиона и донорно-акцепторных свойств ортофосфатного аниона, интерес для исследований в качестве дисперсной фазы или наполнителей ЭРС представляют не только кислые, но и средние фосфаты металлов, в частности, алюминия, который кристаллизуется в виде кристаллогидрата  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в двух модификациях (ортормбической и моноклинной) в зависимости от условий получения.

Целью данной работы явилось получение на основе гидратированных ортофосфатов алюминия наполнителей для ЭРС и исследование их электрореологической активности в зависимости от состава и структуры.

**Методика эксперимента.** Процесс получения ортофосфатов алюминия состоял из следующих стадий: приготовление алюмофосфатного раствора, изотермическая кристаллизация ортофосфатов алюминия, фильтрация и отмывка осадка, сушка. Алюмофосфатный раствор готовили путем растворения гидроксида алюминия марки «ч» в растворе термической фосфорной кислоты, с содержанием  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , равным 50,0 мас. %. Кристаллизацию ортофосфатов алюминия осуществляли из растворов, в которых молярное соотношение  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  составляло 2,70,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15,8 и 503, при этом содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворах составляло 380 и 12 г/л соответственно. Приготовленные алюмофосфатные растворы помещали в автоклав и выдерживали при 100°C в течение 12 ч, в результате чего выпадал осадок белого цвета. Образовавшуюся суспензию охлаждали до температуры 55–60°C и отфильтровывали на вакуум-фильтре. Осадки промывали горячей водой с температурой 90–92°C методом декантации. С целью получения образцов ортофосфата алюминия, модифицированных  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , промывку осадка производили до степени отмывки меньше 100%. Степень отмывки осадков контролировали по содержанию  $\text{P}_2\text{O}_5$  в твердой

фазе и промывных водах, которую рассчитывали по формуле

$$\text{CO} = \left( 1 - \frac{m'_{\text{P}_2\text{O}_5} - m''_{\text{P}_2\text{O}_5}}{m''_{\text{P}_2\text{O}_5}} \right) \cdot 100 \%,$$

где  $m'_{\text{P}_2\text{O}_5}$ ,  $m''_{\text{P}_2\text{O}_5}$  – масса  $\text{P}_2\text{O}_5$  в твердой фазе до и после отмывки, соответственно, г.

Сушку осадков осуществляли в сушильном шкафу в чашках Петри при температуре 50°C до постоянной массы. Наполнители для электрореологических суспензий получали путем частичной дегидратации высушенных ортофосфатов алюминия в интервале температур 50–105°C. Порошкообразные ортофосфаты алюминия засыпали в чашку Петри тонким слоем и выдерживали при заданной температуре до постоянной массы, после чего просеивали через сито с  $d = 0,063$  мм.

Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исследуемых образцах определяли комплексонометрическим методом путем обратного титрования избытка трилона Б 0,1 н раствором  $\text{ZnCl}_2$  в присутствии индикатора кселенолового оранжевого. Для определения содержания  $\text{P}_2\text{O}_5$  использовали фотоколориметрический метод, суть которого заключается в измерении оптической плотности раствора при длине волны 450 нм, количество воды определяли гравиметрическим методом. Фазовый состав синтезированных соединений устанавливали с помощью дифрактометра 08 Advance фирмы Bruker AXS (Германия). Определение формы и размеров частиц осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM – 5610LV (Япония). Термический анализ синтезированных продуктов проводили на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey Q-1500 (Швейцария) в политермическом режиме и влагомере Sartorius (Германия) в изотермических условиях. Инфракрасные спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре NEXUS компании NICOLET (США).

ЭРС готовили путем растирания наполнителя в трансформаторном масле (добавляли по каплям) в агатовой ступке до однородной консистенции. Содержание наполнителя в суспензии составляло 10,0 мас. %. Экспериментальную оценку электрореологической чувствительности суспензий при комнатной температуре проводили на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (Германия). Ток утечки измерялся миллиамперметром M1109 с ценой деления 1 мкА.

**Основная часть.** Характеристика образцов ортофосфата алюминия, полученных из алюмофосфатных растворов с различной концентрацией по  $\text{P}_2\text{O}_5$  и отличающихся степенью отмывки, представлена в табл. 1.

Таблица 1

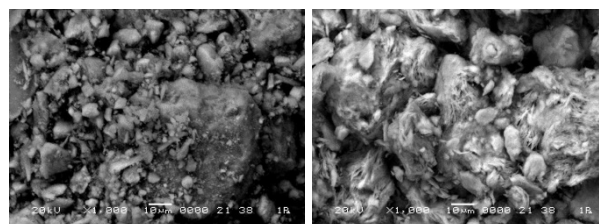
## Химический и фазовый состав полученных ортофосфатов алюминия

№ образца	Степень отмывки, %	Результаты химического анализа, содержание, мас. %			Брутто-состав	Значения межплоскостных расстояний, d, Å	Структура, минералогическое название
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O			
1	99,9	32,3	44,9	22,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 4,0H <sub>2</sub> O	5,36, 4,260, 3,041, 2,914, 2,871, 2,633	Орторомбическая, варисцит
2	99,9	32,3	44,9	22,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 4,0H <sub>2</sub> O	6,325, 4,758, 4,552, 3,503, 2,705, 2,290	Моноклиная, метаварисцит
3	85,5	27,2	41,6	31,2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 1,1P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 6,5H <sub>2</sub> O		
4	76,0	25,1	42,0	32,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 1,2P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 7,4H <sub>2</sub> O		

Примечание. Образцы высушены при 50°C до постоянной массы.

Образец № 1 получали из разбавленного алюмофосфатного раствора с концентрацией по P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 12 г/л, образцы № 2–4 – из концентрированного (380 г P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/л). Согласно результатам химического и рентгенофазового анализа, образец № 1 является ортофосфатом алюминия с орторомбической структурой, образцы № 2–4 – ортофосфаты алюминия с моноклинной структурой, которые, согласно [4], имеют минералогическое название варисцит и метаварисцит, соответственно. Факт образования ортофосфата алюминия с различной структурой в зависимости от концентрации алюмофосфорсодержащих растворов автор [5] объясняет тем, что гидратированный ион алюминия [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> в растворах фосфорной кислоты образует ряд алюминийфосфорсодержащих комплексов, лигандами в которых могут быть как молекулы воды, так и протонированные ортофосфатные анионы, а также недиссоциированные молекулы H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. С повышением концентрации H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> снижается степень ее диссоциации и происходит накопление димеров и более сложных полимеризационных образований. Следовательно, состав и строение алюмофосфорсодержащих комплексов, образующихся в концентрированных и разбавленных растворах, будут существенно отличаться, что и обуславливает формирование кристаллических структур, в которых элементы кристаллической решетки располагаются по-разному. Как видно из таблицы, химический состав образцов № 1 и № 2 соответствует ортофосфату алюминия состава AlPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Химический состав образцов № 3 и 4 отличается от состава образца № 2, несмотря на одинаковый фазовый состав. Это обусловлено, в первую очередь, присутствием свободной фосфорной кислоты, так как степень отмывки данных образцов от H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> составила 85,5 и 76,0 %. В результате этого избыточное количество P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, по сравнению со стехиометрическим, находится на уровне 0,1 и 0,2 моль P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (табл. 1). Таким образом, исходными образцами для получения наполнителей явились варисцит, метаварисцит и модифицированный H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> метаварисцит.

Согласно результатам электронно-микроскопического анализа, дисперсный состав варисцита (рис. 1, а) представлен как крупными агломератами, так и более мелкими частицами. Мелкие частицы имеют продолговатую форму, в которой длина превышает толщину. Размер частиц варисцита колеблется от 5 до 200 мкм. Морфологическая картина для метаварисцита иная (рис. 1, б). Количество мелких частиц значительно меньше, на микрофотографии прослеживаются, в основном, крупные частицы неизометричной формы, максимальный размер которых достигает 100 мкм.



а

б

Рис. 1. Микрофотографии образцов № 1 (а) и № 2 (б) дигидратов ортофосфата алюминия (×1000 раз)

По результатам термических исследований ортофосфатов алюминия моноклинной и орторомбической структур в политермическом режиме (рис. 2), установлено, что масса варисцита начинает уменьшаться при температуре выше 80°C и удаление всей воды происходит одновременно в области эндотермического эффекта в интервале температур 80–250°C с минимумом при 165°C. Процесс дегидратации метаварисцита характеризуется двумя эндотермическими эффектами с минимумами при температуре 115 и 180°C. Согласно ТГ-кривой, потеря массы образцом при 115°C соответствует 0,2 моль H<sub>2</sub>O и не связана с разрушением кристаллической структуры метаварисцита. Выделение оставшегося количества гидратной воды протекает в интервале температур 140–300°C.

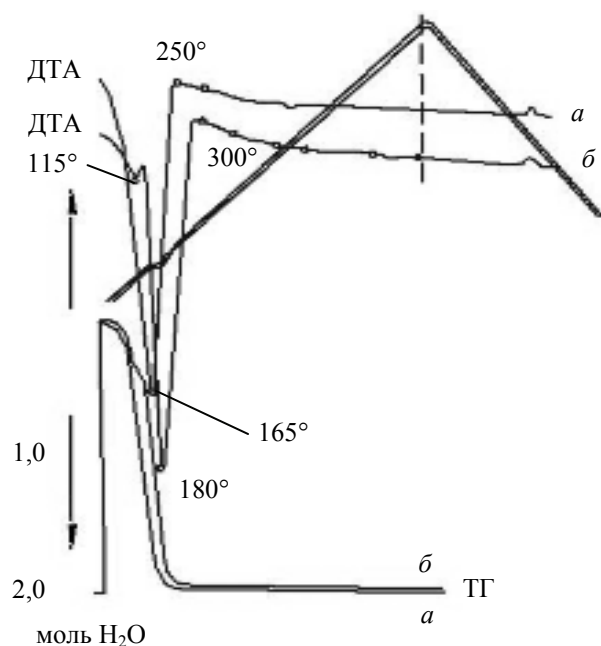


Рис. 2. Дериватограмма образца № 1 (а) и № 2 (б)

Согласно дифференциальным кривым сушки дегидратация варисцита и метаварисцита в изотермических условиях протекает в один этап, при этом скорость переноса в значительной степени зависит от температуры. При 80°C потери массы варисцитом и метаварисцитом практически не наблюдается. Выдерживание данных соединений при 95°C способствует протеканию процессов их дегидратации. При этом варисцит теряет 2,0 моля  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3, а) и полностью обезвоживается, а метаварисцит отщепляет около 1,6 моля  $\text{H}_2\text{O}$

(рис. 3, б). При 100°C для метаварисцита характерна полная дегидратация. Следует отметить, что процесс обезвоживания метаварисцита при 100°C занимает более 300 мин, в то время как полная дегидратация варисцита при этой же температуре наступает уже через 200 мин, т. е. скорость дегидратации варисцита существенно выше, чем метаварисцита. Такая же закономерность характерна для процессов дегидратации при температурах 110, 120, 130 и 140°C (рис. 3, а, б). При температуре 150°C отмечается практически полное обезвоживание варисцита и метаварисцита в течение 80 мин. Таким образом, из термического анализа следует, что энергетическое состояние молекул кристаллогидратной воды в варисците и метаварисците несколько отличается, при этом более прочная связь молекул  $\text{H}_2\text{O}$  характерна для метаварисцита.

Исходя из данных термического анализа на основе варисцита и метаварисцита были разработаны наполнители для ЭРС, температурный режим получения и химический состав которых представлен в табл. 2.

Критерием оценки электроореологической активности суспензий, характеризующим степень структурирования частиц дисперсной фазы в электрическом поле, является изменение напряжения сдвига от напряженности электрического поля. По результатам исследований активность ЭРС, содержащей в качестве дисперсной фазы наполнители № 2-1 и № 2-2 значительно выше, чем у ЭРС на основе наполнителя № 1-1 (рис. 5).

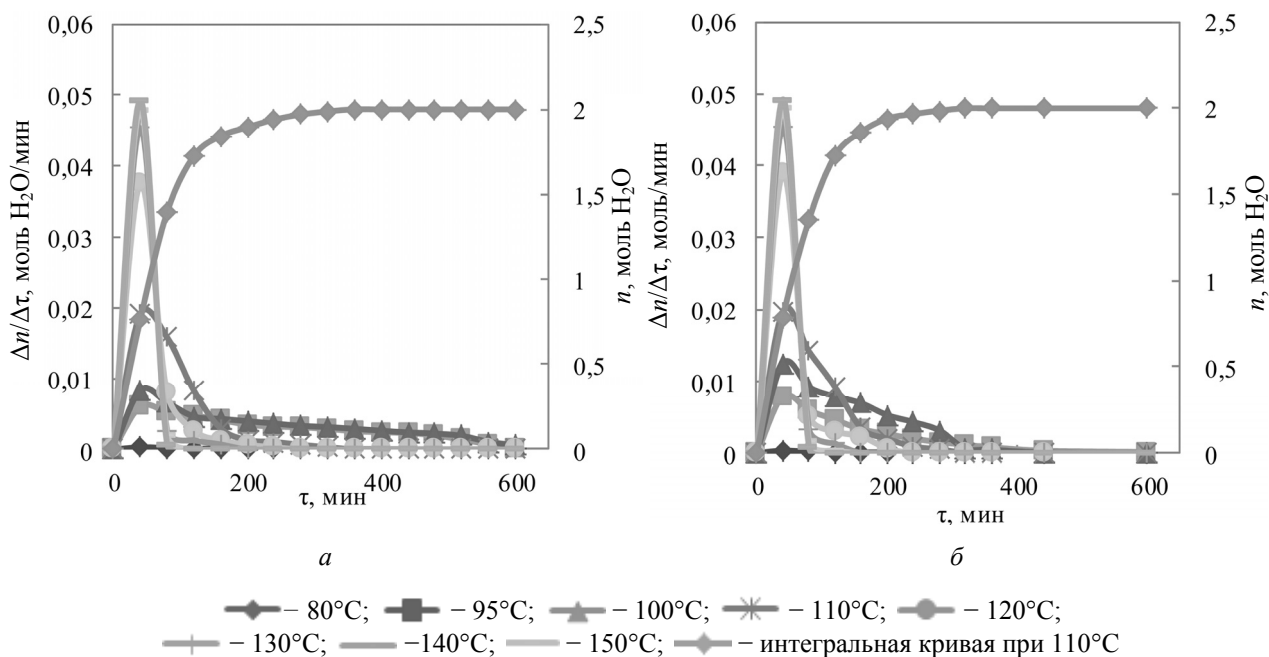


Рис. 3. Дифференциальные и интегральная кривые сушки образцов № 1(а) и 2 (б) в изотермических условиях

Таблица 2

## Условия получения наполнителей для электрореологических суспензий и их состав

№ образца	№ наполнителя	Температура, °С	Продолжительность, мин	Брутто-состав наполнителя
1	1-1	90	400	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$
2	2-1	70	400	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,0\text{H}_2\text{O}$
	2-2	90	600	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$
3	3-1	70	400	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$
	3-2	90	600	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,1\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$
4	4-1	50	600	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4,3\text{H}_2\text{O}$
	4-2	85	600	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,9\text{H}_2\text{O}$
	4-3	90	600	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$
	4-4	105	240	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

Примечание. Номер образца соответствует табл. 1.

Согласно представленным данным, эффективная вязкость суспензии на основе метаварисцита, содержащего 4,0 моль  $\text{H}_2\text{O}$  (наполнитель № 2-1) при напряженности 3,0 кВ/мм, увеличивается в 50 раз, в то время как для наполнителя № 2-2 при такой же напряженности – в 34 раза. При дальнейшем повышении напряженности электрического поля (до 3,5 кВ/мм) в случае наполнителя № 2-1 наблюдается «пробой», а активность наполнителя № 2-2 достигает 48. Такое поведение ЭРС на основе наполнителей № 2-1 и № 2-2 под действием электрического поля, в первую очередь, обусловлено количеством воды, от которого зависит концентрация подвижных протонов, образующихся в результате диссоциации молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Под действием электрического поля протоны могут перемещаться по поверхности твердой фазы в места с высокой напряженностью, увеличивая протонную проводимость. Этим и объясняется высокое, ограничивающее электрореологиче-

скую активность значение плотности тока для наполнителя № 2-1 (рис. 4, б).

Значение электрореологической активности для наполнителя № 1-1 на основе варисцита при напряженности электрического поля  $E = 3,5$  кВ/мм составляет  $\tau_E / \tau_{E=0} = 8$ , в то время как для наполнителя № 2-2 на основе метаварисцита  $\tau_E / \tau_{E=0} = 47$ , несмотря на практически одинаковое количество воды (1,2 и 1,4 моль, соответственно). Существенное отличие в активности для ЭРС на основе указанных наполнителей может быть связано как с различной концентрацией носителей заряда, которая зависит от степени протонизации протонсодержащих группировок, так и их подвижности. В работе [6] отмечено, что для варисцита характерна плотная орторомбическая упаковка, в результате чего подвижность протонов и скорость их переноса на дальние расстояния в объеме вещества, скорее всего, будет меньше, чем в структуре метаварисцита.

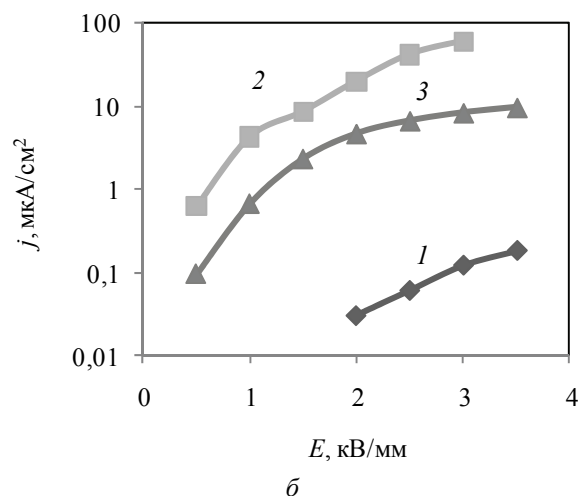
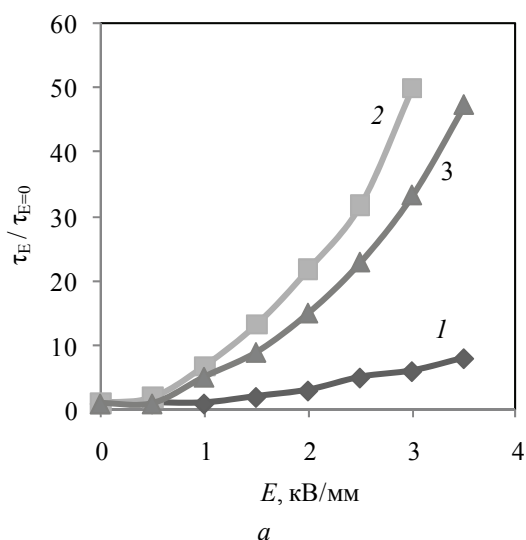


Рис. 4. Зависимость ЭР-активности  $\tau_E / \tau_{E=0}$  (а) и плотности тока  $j$  (б) от напряженности электрического поля суспензий на основе дигидратов ортофосфата алюминия.

Скорость сдвига  $\gamma = 17,2 \text{ с}^{-1}$ , концентрация наполнителя  $C = 10,0 \text{ мас. \%}$ ,  $\tau_{E=0} = 2,8 \text{ Па}$ :

1–3 – суспензия на основе наполнителя № 1-1, 2-1 и 2-2, соответственно (нумерация соответствует табл. 2)

Известно [7], что степень протонизации определяется энергетическим состоянием молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , которое, как уже отмечалось, существенно отличается в структурах варисцита и метаварисцита, что подтверждается и ИК-спектроскопическими исследованиями (рис. 5). Как видно из рисунка, в спектрах варисцита и метаварисцита в области валентных колебаний ОН-групп наблюдаются три полосы: две полосы с частотами при  $3380$  и  $3100\text{ см}^{-1}$  характерные для обоих соединений, третья при  $3590\text{ см}^{-1}$  – для варисцита, при  $3460\text{ см}^{-1}$  – для метаварисцита. Согласно [8], полоса с максимумом при  $3590\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям гидроксильной группы. Наблюдаемое смещение полос валентных колебаний ОН-групп молекул воды в низкочастотную область свидетельствует о наличии водородных связей в составе данных соединений. Анализ полос деформационных колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на ИК-спектрах показывает, что для метаварисцита наблюдается интенсивная полоса при  $1660\text{ см}^{-1}$ , обусловленная присутствием  $\text{H}_2\text{O}$ , которая сохранила молекулярную индивидуальность. В то время как широкая и размытая полоса в интервале  $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ , характерная для ИК-спектра варисцита, может быть обусловлена специфическим состоянием  $\text{H}_2\text{O}$  в варисците. Авторы работы [9] предположили, что одна молекула воды в составе варисцита находится в диссоциированной, а другая – в молекулярной форме, вследствие чего, состав варисцита представлен как аквакомплекс типа  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{HPO}_4$ . Для структуры метаварисцита может быть характерно наличие группировок  $\text{Al}^{3+}\dots\text{H}_2\text{O}\dots\text{OPO}_3$ , и участие двух моле-

кул воды в образовании водородных связей с кислородом ортофосфатного аниона. На спектрах варисцита и метаварисцита наблюдается расщепление основных полос поглощения тетраэдра  $\text{PO}_4^{3-}$ , проявляющихся в области  $1200\text{--}900$  и  $650\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , что является следствием сильного искажения ортофосфатных групп. Следует отметить, что ИК-спектры метаварисцита, модифицированного ортофосфорной кислотой (образцов № 3 и № 4), полностью соответствуют ИК-спектру образца № 2.

На рис. 6 представлены данные электрореологической активности наполнителей, полученных на основе метаварисцита, модифицированного различным количеством ортофосфорной кислоты. Согласно представленным результатам, электрореологическая активность данных наполнителей (№ 3-2, № 4-1–4-4) находится на том же уровне ( $45\text{--}50$ ), что и активность наполнителей № 2-1 и № 2-2. Следует отметить, что для наполнителей на основе ортофосфата алюминия как стехиометрического, так и модифицированного фосфорной кислотой (наполнители № 2-1, 3-1 и 4-1), содержащих  $4,0$  и более моль воды, характерен «пробой» из-за больших, ограничивающих электрореологическую активность значений тока утечки. Для наполнителя № 4-2, содержащего  $1,9$  моль воды, плотность тока также имеет высокое значение ( $18,5\text{ мкА/см}^2$ ) при напряженности  $E = 3,5\text{ кВ/мм}$ . Электрореологическая активность наполнителей, содержащих от  $1,4$  до  $0,5$  моль  $\text{H}_2\text{O}$  на  $1$  моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (наполнители № 2-2, 3-2, 4-3, 4-4) находится на уровне  $43\text{--}50$ . При этом значения плотности тока находятся в пределах от  $1$  до  $6\text{ мкА/см}^2$ .

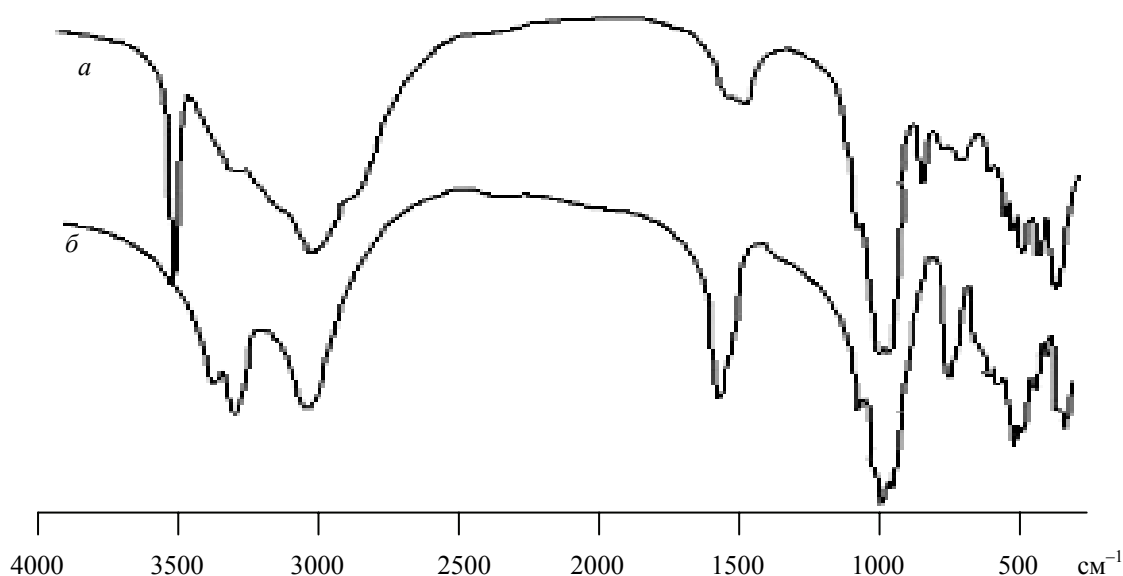


Рис. 5. ИК-спектры образцов № 1 (а) и № 2 (б)



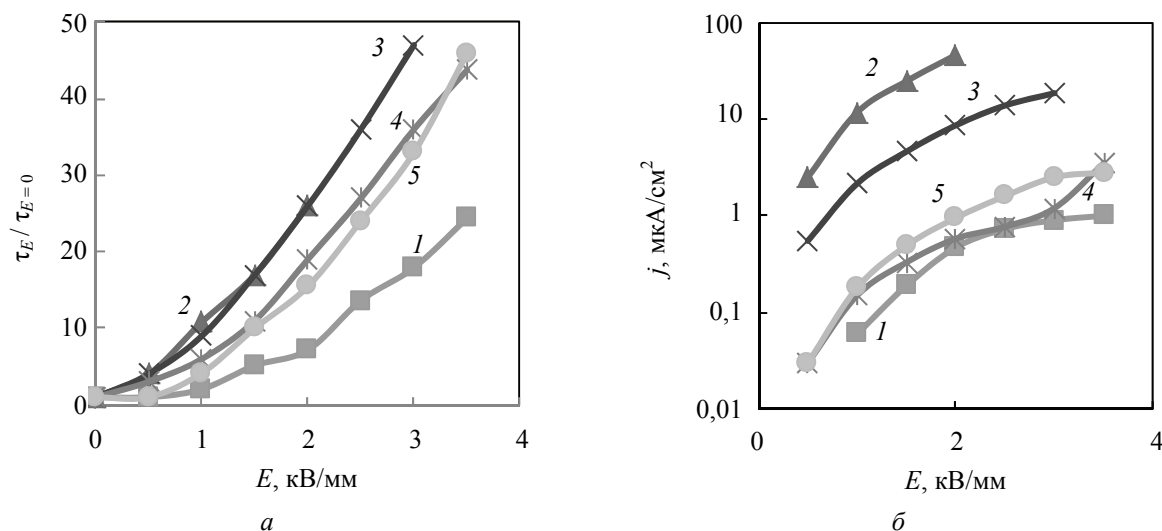


Рис. 6. Зависимость ЭР-активности  $\tau_E / \tau_{E=0}$  (а) и плотности тока  $j$  (б) от напряженности электрического поля суспензий на основе метаварисцита, модифицированного фосфорной кислотой.

Скорость сдвига  $\gamma = 17,2 \text{ с}^{-1}$ , концентрация наполнителя  $C = 10,0 \text{ мас. \%}$ ,  $\tau_{E=0} = 2,8 \text{ Па}$ :

1–5 – суспензии на основе наполнителя № 3-2, 4-1–4-4, соответственно (нумерация соответствует табл. 2)

**Заключение.** Анализ и обобщение экспериментальных данных показал, что электро-реологическая активность исследуемых наполнителей зависит как от структуры гидратированного ортофосфата алюминия, так и от количества кристаллогидратной воды, оставшейся после частичной дегидратации ЭРС на основе моноклинной модификации ортофосфата алюминия, обладающие электро-реологической активностью на уровне 45–50, по электро-реологической активности сравнимы

с ЭРС на основе ряда кислых фосфатов поливалентных металлов. На основании комплекса экспериментальных и литературных данных [3, 5, 7] сделано предположение, что молекулы воды образуют протонсодержащие группировки, которые могут диссоциировать под действием электрического поля с образованием подвижного протона, способного перемещаться по линии водородной связи в слоистой моноклинной структуре метаварисцита  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### Литература

1. Шайхлисламова А. Р. Ионная проводимость сложных фосфатов со структурой NASICON  $\text{A}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{Li}^+, \text{H}^+$ ;  $\text{M} = \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ): автореф. дис. канд. хим. наук. М: РАН ИОНХ, 2009. 22 с.
2. Makatun V. N. Characteristics of charge transport in the disperse phase of electrorheological suspensions // Journal of Engineering Physics. 1983. No. 4. P. 597–602.
3. Ярославцев А. Б. Протонная проводимость неорганических гидратов // Успехи химии. 1994. № 63. С. 449–455.
4. Kniep R. Orthophosphate im Dreistoffsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$  // Angewandte Chemie. 1986. Vol. 98. № 6. P. 520–529.
5. Ещенко Л. С. Исследование способов получения трехзамещенных фосфатов железа, алюминия и продуктов их дегидратации: дис. канд. техн. наук. Минск, 1973. 175 с.
6. Kniep R. Variscite // Acta Cryst. 1977. № 33. P. 263–265.
7. Макадун В. Н. Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника, 1985. 246 с.
8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Москва: Мир, 1966. 415 с.
9. D'Yvoire F. B. Etude des phosphates aluminium et de fer trivalent. Les orthophosphate monometalliques // Bull. Soc. Chim. France. 1961. № 12. P. 2277–2290.

### Referens

1. Shaykhlislamova A. R. *Ionnaya provodimost' slozhnykh fosfatov so strukturoy NASICON  $\text{A}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{Li}^+, \text{H}^+$ ;  $\text{M} = \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ): Avtoref. dis. kand. khim. nauk* [Ionic conductivity of the complex phosphates of the structure NASICON  $\text{A}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{Li}^+, \text{H}^+$ ;  $\text{M} = \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ). Abstract of thesis cand. of chem. sci.]. Moscow, 2009. 22 p.

2. Makatun V. N., Lapko K. N., Matsepuro A. D., Tikavyi V. F. Characteristics of charge transport in the disperse phase of electrorheological suspensions. *Journal of engineering physics*. 1983, no 4. pp. 597–602.
3. Jaroslavcev A. V. Proton conductivity of inorganic hydrates. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Review], 1994, no. 63, pp. 449–455 (in Russian).
4. Kniep R. Orthophosphate im Dreistoffsystem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--H}_2\text{O}$ . *Applied Chemistry*, 1986, vol. 98, no. 6, pp. 520–529. DOI: 10.1002/ange.19860980606.
5. Eshhenko L. S. *Issledovanie sposobov polucheniya trekhzameshchennykh fosfatov zheleza, alyuminiya i produktov ikh degidratatsii. Diss. kand. tehn. nauk* [Investigation of methods of producing trisubstituted iron phosphates, aluminum and their dehydration products. PhD. Diss.]. Minsk, 1973. 175 p.
6. Kniep R., Mootz D., Vegas A. Variscite. *Acta Cryst.*, 1977, no. 33, pp. 263–265. DOI: 10.1107/S056774087700329X.
7. Makatun V. N. *Khimiya neorganicheskikh gidratov* [Chemistry of inorganic hydrates]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1985. 246 p.
8. Nakamoto, K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy* [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow, Mir. Publ., 1966. 415 p.
9. D'Yvoire, F. B. Etude des phosphates aluminium et de fer trivalent. Les orthophosphate monometalliques. *Bull. Soc. Chim. France*. 1961, no. 12, pp. 2277–2290.

### Информация об авторах

**Ещенко Людмила Семеновна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by

**Лаевская Елена Васильевна** – магистр технических наук, ассистент кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: laevskaja@belstu.by

**Коробко Евгения Викторовна** – доктор технических наук, профессор, заведующая лабораторией реофизики и макрокинетики. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 115, Республика Беларусь). E-mail: ev-korobko@gmail.com

**Новикова Зоя Анатольевна** – научный сотрудник лаборатории реофизики и макрокинетики. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 115, Республика Беларусь). E-mail: ev-korobko@gmail.com

### Information about the authors

**Yeshchanko Lyudmila Semenovna** – D. Sc. Engineering, professor, professor, Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by

**Layevskaya Yelena Vasil'yevna** – M. Sc. Engineering, assistant lecturer, Department of Inorganic Materials Technology and General Chemical Technology, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: laevskaja@belstu.by

**Korobko Yevgeniya Viktorovna** – D. Sc. Engineering, professor, head of laboratory Rheophysics and Macrokinetics. A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (115, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ev-korobko@gmail.com

**Novikova Zoya Anatol'yevna** – researcher, laboratory Rheophysics and Macrokinetics. A. V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (115, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 02.03.2015